

Pocket # 4784/PCT
INV.: Yoshiki HASHIZUME
etal.
Filed: 09/30/04

AM

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-315470

(43)Date of publication of application : 20.12.1989

(51)Int.Cl.

C09C 3/08

(21)Application number : 63-148505

(71)Applicant : SHOWA ARUMIPAUDAA KK

(22)Date of filing : 16.06.1988

(72)Inventor : SENDA KYOICHI
KITAMURA HIROSHI
NITTA HIDETO

(54) COLORED METALLIC PIGMENT AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject pigment capable of providing a clear color and an excellent metallic feeling of color by stirring a specified carboxylic acid and a metallic pigment in an organic solvent, filtrating the mixture, then further mixing the resultant filter cake in the presence of an organic solvent and removing the excessive organic solvent.

CONSTITUTION: (A) A carboxylic acid having ≥ 1 double bonds and ≥ 2 carboxyl groups such as a fatty acid of soybean oil or acrylic acid and (B) a metallic pigment such as aluminum one are added into an organic solvent such as mineral spirit and sufficiently stirred after raising the temperature. The resultant solution is then filtrated using a filter press, etc., to obtain a metallic pigment with a thermally polymerized carboxylic acid layer on the outer surface as a filter cake. Further the resultant filter cake is mixed by kneading or stirring in the presence of an organic solvent and the excessive organic solvent is then removed to provide the objective pigment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL
EV 511 024 032 US
SEPTEMBER 30 2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑦ 公開特許公報(A) 平1-315470

⑧ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 平成1年(1989)12月20日

C 09 C 3/08

P B U

7038-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全15頁)

⑩ 発明の名称 着色メタリック顔料およびその製造方法

⑪ 特 題 昭63-148505

⑫ 出 願 昭63(1988)6月16日

⑬ 発 明 者 千 田 恭 一 奈良県御所市大字室410番地 昭和アルミパウダー株式会社内

⑭ 発 明 者 北 村 博 奈良県御所市大字室410番地 昭和アルミパウダー株式会社内

⑮ 発 明 者 新 田 秀 人 奈良県御所市大字室410番地 昭和アルミパウダー株式会社内

⑯ 出 願 人 昭和アルミパウダー株式会社 奈良県御所市大字室410番地

⑰ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

着色メタリック顔料およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) メタリック顔料の表面に、二重結合を有する1種以上のカルボン酸を熱重合した、1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸を介して着色顔料を化学吸着させてなる一次着色メタリック顔料。

(2) 請求項(1)の一次着色メタリック顔料を、さらにラジカル重合性不飽和カルボン酸およびラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーよりなるポリマーによって被覆してなる二次着色メタリック顔料。

(3) 二重結合を有する1種以上のカルボン酸を熱重合した1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸およびメタリック顔料を有機溶剤中で混拌し、これを伊通したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下、混練混合

または混拌混合した後、余分な有機溶剤を除去することを特徴とする一次着色メタリック顔料の製造方法。

(4) 二重結合を有する1種以上のカルボン酸を熱重合した1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸およびメタリック顔料を有機溶剤中で混拌し、これを伊通したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下、混練混合または混拌混合し、さらにこれを有機溶剤中で分散混拌しながら、ラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加した後、ラジカル重合性二重結合を3個以上を有するモノマーおよび重合開始剤を加えて混合させ、これより余分な有機溶剤を除去することを特徴とする二次着色メタリック顔料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プラスチック織り込み用などに用いられる金属的光輝性色顔料の優れた一次着色メタリック顔料、或いは塗料用などに用いられる耐水性、

耐薬品性で金属的光澤性色感の優れた二次着色メタリック顔料およびこれらの製造方法に関する。

(従来の技術)

メタリック感の美観効果を得るため、アルミニウム微粉末等のメタリック顔料が広く使用されているが、近年、様々な色調を有する着色メタリック顔料が開発されてきている。

上記着色メタリック顔料は、一般にメタリック顔料の表面に着色顔料を含有した樹脂皮膜を形成したもので、例えば、溶剤に可溶な樹脂を、揮発性溶剤に溶解した溶剤中に、メタリック顔料および着色顔料を混合分散させ、この混合物を噴霧乾燥させてメタリック顔料の表面に着色顔料を含有した樹脂皮膜を形成させるか、或いは、二重結合を有する、モノマーが可溶で、このモノマーを重合したポリマーが不溶となる有機溶剤中上記モノマー、メタリック顔料および着色顔料を添加混合した後、これに重合開始剤を加えて、上記モノマーを重合させメタリック顔料の表面に着色顔料を含有する樹脂皮膜を形成させてつくられる。

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究した結果、メタリック顔料に、二重結合を有する1種以上のカルボン酸を熱重合した1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸（以下熱重合カルボン酸という）を介して着色顔料を化学吸着させると、強固に吸着され、表面に着色顔料の独立した層が形成されることを発見した。

本発明は上記の発見に基づいてなされたもので、プラスチックに吸着することによって金属の色感を発揮する一次着色メタリック顔料、さらにこの一次着色メタリック顔料を、樹脂コーティングすることにより、上記金属の色感を損うことなく、耐水性、耐薬品性を有する二次着色メタリック顔料およびこれらの製造方法を提供することを目的とする。

(問題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明の一次着色メタリック顔料においては、メタリック顔料の表面に熱重合カルボン酸を介して着色顔料を化学吸着

(発明が解決しようとする課題)

しかし、前者または後者の方法で得られた着色メタリック顔料は、いずれも着色顔料を含有する樹脂皮膜で被覆されたメタリック顔料（以下Aという）と、着色顔料のみが樹脂皮膜で被覆された樹脂被覆着色顔料（以下Bという）との混合物で色感が劣るが、これらを分離することは困難である。また分離出来たとしても、前者の方法で得られるAは、顕微鏡的に一個一個のメタリック顔料が独立して着色されたものでなく、数個または数10個のメタリック顔料が凝集して着色された粗い粒状のものしか得られない。また、後者の方法によって得られたBは、着色度がうすく、濃い色のものは得られない。

また、これらの方法によってつくられたAは、被覆樹脂皮膜に着色顔料を含有しているため、着色顔料を含有しない単一の樹脂皮膜によって被覆されたメタリック顔料と比較して、耐水性、耐薬品性が劣り、特に金属的光澤性色感のものが得られず、実用化されていないのが現状である。

させてある。

また、二次着色メタリック顔料は、上記一次着色メタリック顔料を、さらにラジカル重合性不飽和カルボン酸およびラジカル重合性二重結合を3個以上を有するモノマーよりなるポリマーによって被覆してある。

これらの製造方法において、一次着色メタリック顔料は、熱重合カルボン酸およびメタリック顔料を有機溶剤中で脱離し、これを伊通したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下、脱離混合或いは脱離混合した後、余分な有機溶剤を除去してつくられる。

また、二次着色メタリック顔料は、熱重合カルボン酸およびメタリック顔料を有機溶剤中で脱離し、これを伊通したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下、脱離混合または脱離混合し、さらにこれを有機溶剤中で分散脱離しながら、ラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加した後、ラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーおよび重合開始剤を加えて重合させ、これより余分な

有機溶剤を除去してつくられる。

〔作用〕

本発明に係るメタリック顔料は、メタリック顔料の各粒の表面に熱重合カルボン酸が化学吸着され、この化学吸着されたカルボン酸に着色顔料が吸着され、着色顔料はうすめられることなく、膜を形成しているので色が濃く、金属的光輝性を有する一次着色メタリック顔料となり、さらにこの一次着色メタリック顔料を、ラジカル重合性不飽和カルボン酸、およびラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーよりなる三次元化したポリマーによって被覆するので、金属的光輝性色調が損なわれることなく、耐水性、耐薬品性を有する二次着色メタリック顔料となる。

〔実施例〕

（一次着色メタリック顔料）

本発明の一次着色メタリック顔料の製造に用いられるメタリック含量としては、Al、Zn、Fe、Ni、Sn、Cu、Ag等の金属単体、またはこれらの合金がいずれも使用可能であるが、実際にはZn、Sn、銅

合金等が優か使用されている以外、主として銀色顔料として広い用途を有するAlが用いられる。

本発明に用いられるメタリック顔料の形状は、主として鱗片フレーク状の粉末または球状のアトマイズ粉末で、各粒の表面が平滑で乱反射の少ないものが望ましい。粒度は着色メタリック顔料の用途によって異なり、塗染、プラスチック複写用等には平均粒径が1~200 μ m、平均厚さ0.1~5 μ m、塗料、印刷、インキ用等には、平均粒径1~100 μ m、平均厚さ0.1~3 μ mのものが好ましい。

Al顔料の場合、粉砕時にオレイン酸、ステアリン酸などの脂肪酸を添加するが、各粒子が脂肪酸に被覆されたAlペーストは、表面が酸化しておらず、熱重合カルボン酸が粉砕時に使用した脂肪酸と置換して、Al表面に化学吸着されるので好適である。

本発明に使用される着色顔料としては、本発明で使用する有機溶剤に溶解しないものであれば、有機顔料、無機顔料のいずれでも良いが、熱重合

カルボン酸吸着処理をしたメタリック顔料に安定的に吸着される着色顔料である事が必要である。

これら有機顔料の具体例として、アリシアントカーミン6B、レーキレッドC、パーマネントレッド2B、ボルドー10B等のアゾレーキ系顔料、アリシアントファストスカーレット、ファストイエローER、ナフトールレッドHFG、ファストイエローFGL、ジスアゾイエローHR、ピラゾロンオレンジ等の不溶性アゾ系顔料、クロモフタルイエローGR、クロモフタルオレンジ4R、クロモフタルレッド144、クロモフタルスカーレットRN、クロモフタルブラウン5R等の縮合アゾ系顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料、アンストラピリジンイエロー、フラバントロンイエロー、アシルアミドイエロー、ピラントロンオレンジ、アントアントロンオレンジ、ジアンストラキノニルレッド、イソピオランドロンブルー、インダントロンブルー等のスレン系顔料、インクゴブルー、チオインクゴボルドー、チオインクゴマゼンタ等の

インクゴ系顔料、ペリノンオレンジ、ペリノンレッド等のペリノン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレット、ペリレンマルーン、ペリレンブラウン等のペリレン系顔料、キノフタロンイエローその他のフタロン系顔料、ジオキサジンバイオレットその他のジオキサジン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンスカーレット、キナクリドンマルーン等のキナクリドン系顔料、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンレッド、イソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系顔料、ニッケルジオキシニイエロー、銅アゾメチンイエロー、ニッケルアゾイエロー等の金属錯体顔料等がある。

無機顔料の例として、黄鉛、黄色酸化鉄、ベンガラ、コバルトブルー、カーボンブラック、酸化チタン等がある。

有機溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、ソルベントナフサ、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブ

チル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類が挙げられる。これらの有機溶剤は、通常単独或いは混合して用いられるが、二次着色メタリック顔料を製造する場合は、一次着色メタリック顔料の製造において使用した有機溶剤と同じものを用いるのが望ましい。

また、熱重合カルボン酸としては、例えば、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸を熱重合した熱重合カルボン酸、アマニ油脂肪酸または大豆油脂肪酸とアクリル酸とを熱重合した熱重合カルボン酸等が用いられる。

熱重合カルボン酸の使用量は、使用するメタリック顔料の表面積と、一次着色メタリック顔料を製造する場合に使用する着色顔料の量により異なるが1g/gのメタリック顔料100重量部に対して0.2~10重量部、特に1~3重量部が好ましい。

上記原料を用いて一次着色メタリック顔料を製造するには、先ず有機溶剤にメタリック顔料および熱重合カルボン酸を添加して昇温し、充分攪拌

する。有機溶剤の量は微しい攪拌が可能で、メタリック顔料の表面に熱重合カルボン酸が均一に吸着されればよく濃度を要しないが、有機溶剤100重量部に対しメタリック顔料10~25重量部程度が用いられる。温度は60℃以下がよく、60℃以上では化学吸着速度が早くなりすぎて均一に吸着させることが困難となる。時間は温度が高い程度短くなる傾向があり、適宜選択される。

上記操作後、フィルタプレス等によって押出し、外表面に熱重合カルボン酸の膜が形成されたメタリック顔料（以下熱重合カルボン酸処理メタリック顔料という）を押出ケーキとして回収する。

次いで回収した熱重合カルボン酸処理メタリック顔料を、容器に入れ、この容器にクロム鋼球等の入ったポットミル（小型ボールミル）を用いて有機溶剤とともに分散攪拌した着色顔料を添加し凝縮混合、或いは攪拌混合する。

着色顔料の分散攪拌の最適条件は各顔料毎に異なるが、着色顔料1重量部に対し、有機溶剤を1~5重量部を目途にすれば良い。又顔料分散剤を

0.02重量部加えると、さらに分散が良好になる。

この際、有機溶剤の量が多いと熱重合カルボン酸処理メタリック顔料に対する着色顔料の化学吸着が不良となり、少ないと混合攪拌が困難となる。

有機溶剤は、熱重合カルボン酸処理メタリック顔料ペースト中に含有されるものと着色顔料の分散攪拌に使用したものが必然的に使用されるが、これらの合計量も含めて、メタリック顔料の金属分100重量部に対して10~200重量部が好ましい。

また、着色顔料の量は、メタリック顔料の表面積（実際は粒度と逆相関があるので、粒度で代用する）によって変るが、平均粒度22 μ m、WC A（アルミニウム粉の水被覆表面積）7400 cm^2/g のアルミニウム顔料の場合、金属分100重量部に対して1~50重量部、特に5~20重量部が好ましい。

着色顔料が1重量部未満では色感が低下し、50重量部を超えると、吸着量が多すぎて金属感を

出なうばかりでなく、未吸着の着色顔料が残留し不経済である。

平均粒度が上記よりも粗い場合は、表面積も小さくなるので、着色顔料の使用量もそれに依じて減少せねばならないし、逆に平均粒度が上記よりも細かい場合は、表面積は非常に大きくなり、着色顔料もそれに依じて多量使用する必要がある。上記操作は60℃以下で行なわれ、時間はそれぞれの温度によって適宜選択される。温度が60℃を超えると、吸着速度が早くなりすぎて均一に吸着されにくくなる。

上記容器内で攪拌して着色顔料を吸着させる操作の代りに、上記ポットミルを用いて着色顔料を分散混合させるとともに、これに熱重合カルボン酸処理メタリック顔料を添加しても行なうことができる。この際、有機溶剤の使用量は必要最小限にできる。

上記方法によって得られた一次着色メタリック顔料を原料として使用する場合には有機溶剤を分離して用い、二次着色メタリック顔料の原料とし

て使用する場合には、有機溶剤を含有した状態で使用に供する。

これらのどちらの場合でも、未着色の着色顔料を有機溶剤を用いて、デカンテーション等によって除去してもよい。

上記一次着色メタリック顔料は、熱重合カルボン酸を介して、メタリック顔料表面に着色顔料が化学吸着しているものであり、樹脂で被覆する等により、物理的に固定してはいないため、塗料化等に使用する場合、強い攪拌を行ったり、系内に熱重合カルボン酸又はそれに相当する様な物質が相当量含まれているときは、上記の化学吸着している着色顔料が、脱着してしまい本発明の特徴を失う。

しかし上記の様な強い攪拌がなく、又脱着剤を含まない塗料等の用途に使用する場合とはどのような用途にも使用可能である。特に被覆樹脂がないため表面がなめらかであることから、筆記用インキに使用した場合にインキの流れが良くペンのつまりがない。又スクリーン印刷や捺染用を使用し

た場合にも、スクリーンの通過がスムーズである。又樹脂被覆層による光反射率の減少もないので、二次着色メタリック顔料よりも優れた金属的色感を示す。一次着色メタリック顔料をプラスチックに盛り込んだ場合、従来になく華やかな色合いのプラスチックが得られる。

(二次着色メタリック顔料)

一次着色メタリック顔料は、強い攪拌を行なう用途や系内に脱着剤を含む用途として不適当であるが、これをさらに加工することによって、上記のような、系内に脱着剤を含む用途を含めて顔料としての各種用途に用いられ、さらに耐水性、耐薬品性で、しかも金属的色感の優れた塗料をつくることのできる二次着色メタリック顔料が得られる。

本発明の二次着色メタリック顔料を製造するのに用いられるラジカル重合性不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などがあげられ、これらの一種、また二種以上を混合して用いる。

また、ラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等があげられる。

また、重合開始剤としては、一般にラジカル発生剤として知られているものであればよく、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、メチルエチルケトン等のパーオキシド類、およびアゾビスイソブチロニトリル等があげられる。

これらを用いて二次着色メタリック顔料をつくるには、上記有機溶剤と一次着色メタリック顔料を、十分に攪拌可能な量の有機溶剤に添加し、強しく攪拌しながらラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加した後、さらにラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーおよび重合開始剤を添加して、重合させる。上記有機溶剤の量が少な過ぎるときは、重合開始すると反応系の粘度が高くなり

過ぎて、着色メタリック粒子一つ一つに樹脂被覆する事が困難となり、被覆層の粒子が重なって樹脂被覆され、塗料化した時にブツ発生の原因となる。上記有機溶剤の量が多過ぎると製造効率が悪くなる。上記重合操作により一次着色メタリック顔料が高度に架橋した三次元化された樹脂層によって被覆され、安定な耐水性、耐薬品性に優れた二次着色メタリック顔料が形成され、余分な有機溶剤を揮発、乾燥等で分離することにより二次着色メタリック顔料が得られる。

上記反応において、反応系を窒素、アルゴン等の不活性ガスによって置換しておくことが好ましい。また、上記ラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加してから、ラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーおよび重合開始剤を入れるまでの時間は、脱着性のよい三次元化された重合体を解るために少なくとも5分以上の間隔をおくのが好ましい。重合反応の温度は重合開始剤の種類によって異なるが、30～150℃の間で、反応時間は温度によって適宜選ばれるが30分～10

時間の範囲である。

上記重合反応をラジカル重合性不飽和カルボン酸を用いずラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーと重合開始剤のみで行なうと重合系が固結し、攪拌ができなくなるばかりでなく、安定強固な被膜が得られない。これは、一次着色メタリック顔料の表面を、前もってラジカル重合性不飽和カルボン酸で覆っておくことが必要不可欠であることを示すものである。

本発明の二次着色メタリック顔料を用いた塗料は、塗料用樹脂100重量部に対し、上記顔料0.1~100重量部、必要量の希釈シンナーを混合することによって着色メタリック塗料が得られる。

塗料用樹脂としては、従来顔料塗料で用いられている塗料用樹脂の中の任意のものを用いることが出来、更に、金属と反応を起こし、ゲル化を起こし易い官能基を多量に持つ従来のメタリック塗料に使用されていなかった樹脂も用いることが出来る。これらの樹脂としては、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、重

化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし混合して用いてもよい。

本発明の二次着色メタリック顔料は、塗料用樹脂100重量部に対して0.1~100重量部、特に1~50重量部用いることが好ましい。この二次着色メタリック顔料が0.1重量部未満であると、着色メタリック塗料として必要な金属の色感が不充分であり、又、100重量部を超えて用いると、塗料中の二次着色メタリック顔料の量が多くなり過ぎて、塗装作業性が悪くなるばかりでなく、物性も劣った塗膜となり実用的でない。

希釈シンナーとしては、トルエン、キシレン等の芳香族系化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系化合物、エタノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン類、トリクロロエチレン等の塩素化合物、エチレンジクロムモノエチルエーテル等のセロソルフ類等

の一般的有機溶剤で、これらの溶剤は二種以上混合して使用するのが好ましく、この組成は塗料用樹脂に対する溶解性、塗膜形成特性、塗装作業性等を考慮して決定される。

なお、塗料業界で一般に使用されている顔料、染料、顔料剤、分散剤、色分け防止剤、レベリング剤、スリッパ剤、皮張り防止剤、ゲル化防止剤、消泡剤等の添加剤等を加えることが可能である。

実施例 1

1000ccの三口フラスコにミネラルスピリット400ccを入れ、これにアルミニウム顔料（昭和アルミニウム株式会社製、高輝度グレードフレーク状アルミニウムペースト725N、金属分85.5%、平均粒径2.2μm）を140g、およびアクリル酸と大豆油脂肪酸とを無重合した二重結合を有するカルボン酸（酸素化成工業株式会社製、ダイアシッド）2.4gを加え、N₂ガスを導入しながら55℃の温度を保持して1時間、激しく攪拌した後、常温まで冷却し、これを通過して無重合カルボン酸処理アルミニウム顔料を得

た。このアルミニウムに吸着したダイアシッドは2.2gであった。

また、250ccのガラス瓶に径6mmのクロム鋼球を入れたポットミルに、ミネラルスピリット30ccおよび赤色顔料（大日本インキ化学工業株式会社製、Colofine Red 236A）24gおよび顔料分散剤（花王株式会社製ホモゲノールL-100）0.48gを入れ、30rpmで16時間回転し、赤色顔料を分散粉砕した。

次いで、上記ダイアシッドを吸着したアルミニウム顔料および分散粉砕した着色顔料を、500ccの三口フラスコに80ccのミネラルスピリットとともに入れ、N₂を導入しながら常温で10分間激しく攪拌して着色顔料をダイアシッドの表面に吸着させた。これより余分なミネラルスピリットを伊別して一次赤色アルミニウム顔料を得た。

この一次赤色アルミニウム顔料2gと低密度ポリエチレン100gを混練りしたところ、華麗な赤色金属的な色感のポリエチレンが得られた。

実施例 2

ダイアシッドを吸着させたアルミニウム顔料を、赤色顔料を分散粉砕したポットミルに投入し、さらにポットミルを30rpmで3分間回転させ、ダイアシッドの表面に赤色顔料を吸着させた以外は実施例1と同じにして一次赤色アルミニウム顔料をつくり、ポリエチレンに対して同様の着色試験を行なった。その結果、同様な色味のポリエチレンが得られた。

実施例3

ダイアシッドの代りに大豆油脂肪酸を酸重合した二重結合を有するカルボン酸（ミヨシ油脂株式会社製ファインアシッドDM）、ミネラルスピリットの代りにキシレン、赤色顔料の代りに橙黄色顔料（大日本インキ化学工業株式会社製Colofine Orange 3208）を用いた他は実施例1と同じにして一次橙黄色アルミニウム顔料をつくり、同様の試験を行なった。その結果橙黄色の金属的色味の優れたポリエチレンが得られた。

実施例4

アルミニウム顔料に昭和アルミニウム株式会社

製、高硬度グレードフレーク状アルミニウムペー
スト574PS（金属分75.0%、平均粒径13
μm）105gを使用した他は実施例1と同じに
して、一次赤色アルミニウム顔料をつくり、ア
クリルウレタン樹脂塗料（イサム塗料株式会社製AU
21 クリヤー45重量部、AU 21 硬化剤5重量部、
AU 21 シンナー50重量部）100重量部とこ
こで得られた一次赤色アルミニウム顔料5重量部を
配合して、鉄板（180×50mm）に吹付塗装し
た。その結果、華やかな金属的色感をした赤色が得
られた。

実施例5

250mlのガラス瓶に径3mmのクロム鋼球を入
れたポットミルに、キシレン150mlおよび黄色
顔料（チバ・ガイギー社製、Cinquasia Fast Gol
d YF-915-D）24grおよび顔料分散剤（花王株式
会社ホモゲノールL-100）0.48gを入れ
た他は実施例2と同じにして、一次黄金色アルミ
ニウム顔料をつくり、これにノニオン系界面活性
剤を加えて水分散可能にしたもの5重量部、ア
ク

リルエマルジョン系染料用剤（株式会社佐野製ア
ロンスバインダー）100重量部を配合して、白
地の絹織物上にスクリーン塗染した処、金粉で塗
染した物と同じ様な黄金色光沢が得られた。

実施例6

赤色顔料の代りに青色顔料（大日本インキ化学
工業株式会社製、Colofine Blue 702A）を用いた
他は実施例1と同じにして、一次青色アルミニ
ウム顔料をつくり、同様な試験に供した。その結果、
青色の金属的色味の優れたポリエチレンが得られ
た。

実施例7

実施例1において作成した一次赤色アルミニ
ウム顔料、Net 150gを、ミネラルスピリットを
除去することなく、ミネラルスピリット1600
ml入った三ツ口フラスコに入れ、さらにアクリル
酸3.0gを添加して60℃の温度で15分間攪
拌した。次いでトリメチロールプロパントリメタ
クリレート30gおよびアゾビスイソプロピロニト
リル4.2gをそれぞれミネラルスピリット17

0ml、150mlに溶解したものを添加して3時間
かけて100℃に昇温して重合させ、一次赤色アル
ミニウム顔料の表面を樹脂被覆した。これを伊
酒によって余分なミネラルスピリットを除去し、
二次赤色アルミニウム顔料を作成した。

この二次赤色アルミニウム顔料100gおよび
アクリル樹脂500gをトルエン350gに溶解
または溶解して赤色顔料塗料を作成し、これを鉄
板（180×50mm）に塗布して試験片とし、そ
の色を観察するとともに、耐水、耐アルカリ、耐
酸、耐腐蝕試験を行なった。その結果、華やかな金属
的赤色を呈し、また、耐水性、耐薬品性に優れて
いることがわかった。

実施例8

実施例1の一次赤色アルミニウム顔料の代りに
実施例2の一次赤色アルミニウム顔料を用いた以
外は、実施例7と同じにして二次赤色アルミニ
ウム顔料を作成して塗料とし、試験に供した。その
結果、実施例7と全く同じであった。

（発明の効果）

手続を修正する (自発)

平成 8 年 8 月 23 日



特許庁長官 殿

以上述べたように本発明の方法によって造られた一次メタリック顔料は、表面に着色顔料の層が形成されているので、色が鮮明で金属的色感に優れ、これを糊込んだプラスチックは優れた色感ものとなる。

また、二次着色メタリック顔料は、上記優れた色感の一次着色メタリック顔料が三次元化した樹脂によって被覆されているので、耐水性、耐薬品性に優れ、これを用いた顔料塗料は、華麗な色感の塗膜が形成される。

すなわち、本発明に係る一次着色メタリック顔料、二次着色メタリック顔料は、それぞれの用途において従来になく多くの長所を有するものである。

出願人 昭和アルミパウダー株式会社

1. 事件の表示

昭和63年特許願第148505号

2. 発明の名称

着色メタリック顔料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

昭和アルミパウダー株式会社

4. 代理人

東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6階

電話 東京 373-3411 (代表)

弁理士(6490) 志賀正武

5. 補正の対象

明細書の全文。

6. 補正の内容

明細書の全文を別紙のように訂正する。

方式 (四)



明 細 書

1. 発明の名称

着色メタリック顔料およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) メタリック顔料の表面に、1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸およびメタリック顔料を有機溶剤中で攪拌し、これを通過したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下で混練混合または攪拌混合し、さらにこれを有機溶剤中で分散攪拌しながらラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加した後、ラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーおよび重合開始剤を加えて重合させ、これより余分な有機溶剤を除去することを特徴とする二次着色メタリック顔料の製造方法。

(2) 請求項(1)の一次着色メタリック顔料を、さらにラジカル重合性不飽和カルボン酸およびラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーよりなるポリマーによって被覆してなる二次着色メタリック顔料。

(3) 1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸およびメタリック顔料を有機溶剤中で攪拌し、これを通過したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下で混練混合または攪拌混合した後、余分な有機溶剤を除去することを特徴とする一次着色メタリック顔料の製造方法。

法。

(4) 1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有するカルボン酸およびメタリック顔料を有機溶剤中で攪拌し、これを通過したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下で混練混合または攪拌混合し、さらにこれを有機溶剤中で分散攪拌しながらラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加した後、ラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーおよび重合開始剤を加えて重合させ、これより余分な有機溶剤を除去することを特徴とする二次着色メタリック顔料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プラスチック糊り込み用などに用いられる金属的光輝性色感の優れた一次着色メタリック顔料、或いは塗料用などに用いられる耐水性、耐薬品性で金属的光輝性色感の優れた二次着色メタリック顔料およびこれらの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

メタリック感の美観効果を得るため、アルミ

ニウが微粉末等のメタリック顔料が広く使用されているが、近年、種々な色調を有する着色メタリック顔料が開発されてきている。

上記着色メタリック顔料は、一般にメタリック顔料の表面に着色顔料を含有した樹脂皮膜を形成したもので、例えば、溶剤に可溶性樹脂を揮発性溶剤に溶解した溶液中に、メタリック顔料および着色顔料を混合分散させ、この混合物を噴霧乾燥させてメタリック顔料の表面に着色顔料を含有した樹脂皮膜を形成させるか、或いは、二重結合を有するモノマーは可溶でこのモノマーを重合したポリマーは不溶となる有機溶剤中に、上記モノマー、メタリック顔料および着色顔料を添加混合した後、これに重合開始剤を加えて上記モノマーを重合させ、メタリック顔料の表面に着色顔料を含有する樹脂膜を形成させてつくられる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前者または後者の方法で得られた着色メタリック顔料は、いずれも着色顔料を含有する樹脂膜で被覆されたメタリック顔料（以下Aとい

う）と、着色顔料のみが樹脂膜で被覆された樹脂被覆着色顔料との混合物で色感が劣るが、これらを分離することは困難である。また分離出来たとしても、前者の方法で得られるAは、無数粒的に一個一個のメタリック顔料が独立して着色されたものではなく、数個または数十個のメタリック顔料が凝集して着色された粗い粒状のものしか得られない。また、後者の方法によって得られたAは、着色度がうすく、淡い色のものは得られない。

また、これらの方法によってつくられたAは、被覆樹脂膜に着色顔料を含有しているため、着色顔料を含有しない単一の樹脂膜によって被覆されたメタリック顔料に比較して、耐水性、耐薬品性が劣り、特に金属的光輝性色感のものが得られず、実用化されていないのが現状である。

本発明者は、上記問題を解決すべく鋭意研究した結果、メタリック顔料に、二重結合を有する1個以上のカルボン酸を熱重合した1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸（以下熱重合カルボン酸という）を介し

て着色顔料を化学吸着させると強固に吸着され、メタリック顔料の表面に着色顔料の独立した層が形成されることを見出した。

本発明は上記の見見に基づいてなされたもので、塗料にしたり、プラスチックに混練することによって金属の色感を発現する一次着色メタリック顔料、さらにこの一次着色メタリック顔料を樹脂コーティングすることにより、上記金属の色感を損うことなく、耐水性、耐薬品性を有する二次着色メタリック顔料およびこれらの製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明の一次着色メタリック顔料においては、メタリック顔料の表面に熱重合カルボン酸を介して着色顔料を化学吸着させてある。

また、二次着色メタリック顔料は、上記一次着色メタリック顔料を、さらにラジカル重合性不飽和カルボン酸およびラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーよりなるポリマーによって

被覆してある。

これらの製造方法において、一次着色メタリック顔料は、熱重合カルボン酸およびメタリック顔料を有機溶剤中で攪拌し、これを尹過したケーキおよび着色顔料を有機溶剤の存在下で、混練混合或いは攪拌混合した後、余分な有機溶剤を除去してつくられる。

また、二次着色メタリック顔料は、上述の方法で得られる余分な有機溶剤除去前の一次着色メタリック顔料を含むスラリーを分散攪拌しながら、ラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加した後、ラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーおよび重合開始剤を加えて重合させ、これより余分な有機溶剤を除去してつくられる。

〔作用〕

本発明に係るメタリック顔料は、メタリック顔料の各粒の表面に熱重合カルボン酸が化学吸着され、この化学吸着されたカルボン酸に着色顔料が吸着されて、着色顔料はうすめられることなく、層を形成しているので色が濃く、金属的光輝性を

有する一次着色メタリック顔料となる。さらにこの一次着色メタリック顔料をラジカル重合性不飽和カルボン酸、およびラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーよりなる三次元化したポリマーによって被覆するので、金属的光澤性色感が損なわれることなく、耐水性、耐薬品性を有する二次着色メタリック顔料となる。

(一次着色メタリック顔料)

本発明の一次着色メタリック顔料の製造に用いられるメタリック顔料としては、Al、Zn、Fe、Ni、Cr、Sn、Cu、Ag、Au等の金属単体、またはこれらの合金がいずれも使用可能であるが、実際には銀色顔料として広く用いられているAlが主として用いられる。

本発明に用いられるメタリック顔料の形状は、主として鱗片フレーク状の粉末または球状のアトマイズ粉末で、各粒の表面が平滑で乱反射の少ないものが望ましい。粒度は着色メタリック顔料の用途によって異なり、塗染、プラスチック織込用等には平均粒径が1~200 μ m、平均厚さ

0.1~5 μ m、塗料および印刷インキ用等には、平均粒径1~100 μ m、平均厚さ0.1~3 μ mのものが好ましい。

Al顔料の場合、粉砕時にオレイン酸、ステアリン酸などの脂肪酸を添加するが、各粒子が脂肪酸に被覆されたAlペーストは、表面が酸化しておらず、熱重合カルボン酸が粉砕時に使用した脂肪酸と置換して、Al表面に化学吸着されるので好適である。

本発明に使用される着色顔料としては、本発明で使用する有機溶剤に溶解しないものであれば、有機顔料、無機顔料のいずれでも良いが、熱重合カルボン酸吸着処理をしたメタリック顔料に安定的に吸着される着色顔料である事が必要である。

これら有機顔料の具体例としては、ブリリアントカーミン5B、レーキレッドC、パーマネントレッド2B、ゴールド10B等のアゾレーキ系顔料、ブリリアントファストスカーレット、ファストイエローER、ナフトールレッドHFG、ファストイエローFGL、ジスアゾイエローHR、ビ

ラゾIRONオレンジ等の不溶性アゾ系顔料、クロモフタルイエローGR、クロモフタルオレンジ4R、クロモフタルレッド144、クロモフタルスカーレットRN、クロモフタルブラウン5R等の縮合アゾ系顔料、フクロシアニブルー、フクロシアニングリーン等のフクロンシアニン系顔料、アンスラビリジニエロー、フラバントロンイエロー、アシルアミドイエロー、ピラントロンオレンジ、アントアントロンオレンジ、リアンスラキノニルレッド、イソピオランドロンプルー、インダントロンプルー等のスレン系顔料、インジゴブルー、チオインジゴゴールド、チオインジゴマゼンタ等のインジゴ系顔料、ペリノンオレンジ、ペリノンレッド等のペリノン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレット、ペリレンマルーン、ペリレンブラウン等のペリレン系顔料、キノフタルイエローその他のフクロン系顔料、ジオキサジンバイオレットその他のジオキサジン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンスカーレット、キナクリドンマリーン

等のキナクリドン系顔料、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンレッド、イソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系顔料、ニッケルジオキシニエロー、銅アゾメチニエロー、ニッケルアゾイエロー等の金属錯体顔料等がある。

無機顔料の例としては、黄鉛、黄色酸化鉄、ベンガラ、コバルトブルー、カーボンブラック、酸化チタン等がある。

有機溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、ソルベントナフサ、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類が挙げられる。これらの有機溶剤は、通常単独或いは混合して用いられるが、二次着色メタリック顔料を製造する場合、一次着色メタリック顔料の製造において使用した有機溶剤と同じものを用いるのが望ましい。

また、熱重合カルボン酸としては、いずれも二重結合とカルボキシル基とを有するアミノ二酸脂肪

酸、大豆油脂肪酸またはアクリル酸を熱重合させて得られる1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有する熱重合カルボン酸を使用する。

上述のアマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸またはアクリル酸は1個以上の二重結合と1個のカルボン酸を有しているが、このようなものでは金属顔料表面への着色顔料の吸着は十分達成されず、これらを熱重合して得られる1個以上の二重結合と2個以上のカルボキシル基とを有する熱重合カルボン酸でないと、本発明の目的である金属顔料表面への着色顔料の強固な吸着は達成されない。

熱重合カルボン酸の使用量は、使用するメタリック顔料の比表面積と、一次着色メタリック顔料を製造する場合に使用する着色顔料の量により異なるが比表面積 $1 \text{ m}^2/\text{gr}$ のメタリック顔料 100 重量部に対して 0.2 ~ 10 重量部、特に 1 ~ 6 重量部が好ましい。

上記原料を用いて一次着色メタリック顔料を製造するには、先ず有機溶剤にメタリック顔料およ

び熱重合カルボン酸を添加して昇温し、充分攪拌する。有機溶剤の量は濃しい攪拌が可能で、メタリック顔料の表面に熱重合カルボン酸が均一に吸着されればよく、厳密を要しないが有機溶剤 100 重量部に対しメタリック顔料 10 ~ 70 重量部程度が用いられる。温度は 50 ~ 160℃ がよく 50℃ 未満ではメタリック顔料の表面に熱重合カルボン酸が吸着されず、150℃ を越えると化学吸着速度が早くなりすぎて均一に吸着させることが困難となる。時間は温度が高い程短くなる傾向があり、適宜選択される。

上記操作後、フィルタプレス等によって戸過し、外表面に熱重合カルボン酸の膜が形成されたメタリック顔料（以下熱重合カルボン酸処理メタリック顔料という）を戸過ケーキとして回収する。

次いで回収した熱重合カルボン酸処理メタリック顔料をニーダーに入れ、クロム鋼球等の入ったポットミル（小型ボールミル）を用いて有機溶剤とともに分散攪拌した着色顔料をこのニーダー中に添加し、混練混合或いは攪拌混合する。

ましい。

また、着色顔料の量は、メタリック顔料の比表面積（実際は粒度と逆相関があるので、粒度で代用する）によって変るが、平均粒度 $2.2 \mu\text{m}$ 、WCA（金属粉の本被覆表面積） $7400 \text{ cm}^2/\text{gr}$ のアルミニウム顔料の場合、金属分 100 重量部に対して 1 ~ 50 重量部、特に 5 ~ 20 重量部が好ましい。

着色顔料が 1 重量部未満では色感が低下し、50 重量部を超えると吸着量が多すぎて金属感を損なうばかりでなく、未吸着の着色顔料が残留して不経済である。

平均粒度が上記よりも粗い場合は、比表面積も小さくなるので、着色顔料の使用量もそれに応じて減少せねばならないし、逆に平均粒度が上記よりも細かい場合は、比表面積は非常に大きくなり、着色顔料もそれに応じて多量に使用する必要がある。上記操作は 60℃ 以下で行なわれ、時間はそれぞれの温度によって適宜選択される。温度が 60℃ を越えると、吸着速度が早くなりすぎ均一に

上記ニーダー内で攪拌して着色顔料を吸着させる操作の代りに、上記ポットミルを用いて着色顔料を分散混合させるとともに、これに熱重合カルボン酸処理メタリック顔料を添加しても行なうことができる。この際、有機溶剤の使用量は必要最小限にできる。

ポットミルによる着色顔料の分散攪拌の最適条件は、各顔料毎に異なるが、着色顔料 1 重量部に対し、有機溶剤 1 ~ 10 重量部を目途にすれば良い。又顔料分散剤を 0.01 ~ 0.03 重量部加えると、さらに分散が良好になる。

ニーダーに於ける混合攪拌に際しては、有機溶剤を添加するがその量が多いと熱重合カルボン酸処理メタリック顔料に対する着色顔料の化学吸着が不良となり、少ないと混合攪拌が困難となる。

有機溶剤は、熱重合カルボン酸処理メタリック顔料ペースト中に含有されるものと着色含有の分散攪拌に使用したものも必然的に使用されるが、これらの合計量も含めて、メタリック顔料の金属分 100 重量部に対して 10 ~ 700 重量部が好

吸着されにくくなる。

上記方法によって得られた一次着色メタリック顔料を顔料として使用する場合には有機溶剤を分離して用い、二次着色メタリック顔料の原料として使用する場合には、有機溶剤を保有した状態で使用に供する。

これらのどちらの場合でも、未吸着の着色顔料を有機溶剤を用いて、デカンテーション等によって除去してもよい。

上記一次着色メタリック顔料は、熱重合カルボン酸を介して、メタリック顔料表面に着色顔料が化学吸着しているものであり、樹脂で被覆する等により、物理的に固定してはいないため、塗料化等を使用する場合、激しい攪拌を行ったり、系内に熱重合カルボン酸又はそれに相当する様な物質が相当量含まれているときは、上記の化学吸着している着色顔料が、脱着してしまい本発明の特長を失う。

しかし、上記の様な激しい攪拌がなく、又脱着剤を含まない塗料等の用途に使用する場合ほどの

また二種以上を混合して用いる。

また、ラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等があげられる。

また、重合開始剤としては、一般にラジカル発生剤として知られているものであればよく、例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等のパーオキサイド類、およびアゾビスイソブチロニトリル等があげられる。

これらを用いて二次着色メタリック顔料をつくるには、前記一次着色メタリック顔料の金属分100重量部に対して400～2000重量部の有機溶剤を添加し、激しく攪拌しながらラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加した後、さらにラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマー5

様な用途にも使用可能である。特に、表面がなめらかであることから、筆記用インキに使用した場合はインキの流れが良くペンのつまりがない。又スクリーン印刷や塗布用に使した場合にも、スクリーンの通過がスムーズである。また本発明の一次着色メタリック顔料をプラスチックに練り込んだ場合、従来にない華やかな色合いのプラスチックが得られる。

(二次着色メタリック顔料)

一次着色メタリック顔料は、激しい攪拌を行なう用途や系内に脱着剤を含む用途には不都合であるが、これをさらに加工することによって、上記のような系内に脱着剤を含む用途を含めて顔料としての各種用途に用いられ、さらに耐水性、耐薬品性で、しかも金属的色感の優れた塗料をつくることのできる二次着色メタリック顔料が得られる。

本発明の二次着色メタリック顔料を製造するのに用いられるラジカル重合性不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などがあげられ、これらの一種、

～20重量部および重合開始剤0.1～5重量部を添加して重合させる。この操作によって、一次着色メタリック顔料は高度に架橋し、三次元化された樹脂層によって被覆される。この被覆層、余分な有機溶剤を通過、乾燥等で分離することにより、耐水性および耐薬品性に優れた二次着色メタリック顔料が得られる。上記二次着色メタリック顔料の製造工程において、上記有機溶剤の量が少な過ぎるときは、重合が開始すると反応系の粘度が高くなり過ぎて、着色メタリック粒子一つ一つに樹脂被覆する事が困難となり、複数個の粒子が重なって樹脂被覆され、塗料化した時にブツ発生の原因となる。上記有機溶剤の量が多過ぎると製造効率が悪くなる。

上記反応において、反応系を窒素、アルゴン等の不活性ガスによって置換しておくことが好ましい。また、上記ラジカル重合性不飽和カルボン酸を添加してから、ラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーおよび重合開始剤を入れるまでの時間は、密着性のよい三次元化された重合体

を得るために少なくとも5分以上の間隔をおくのが好ましい。重合反応の温度は重合開始剤の種類によって異なるが、30～150℃の間で、反応時間は温度によって適宜選ばれるが30分～10時間の範囲である。重合反応の温度が30℃未満では反応速度が遅くて経済的でない。また、150℃を越えると反応速度が早すぎて均質で強固な樹脂物が得られない。

上記重合反応をラジカル重合性不飽和カルボン酸を用いずラジカル重合性二重結合を3個以上有するモノマーと重合開始剤のみで行なうと重合系が増粘し、脱膜ができなくなるばかりでなく、安定強固な被膜が得られない。これは、一次着色メタリック顔料の表面を、前もってラジカル重合性不飽和カルボン酸で覆っておくことが必要不可欠であることを示すものである。

本発明の二次着色メタリック顔料を用いた着色メタリック塗料は、塗料用樹脂100重量部に対し、上記顔料0.1～100重量部、必要量の希釈シンナーを混合することによって得られる。

希釈シンナーとしては、トルエン、キシレン等の芳香族系化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系化合物、エタノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン類、トリクロロエチレン等の塩素化合物、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類等の一般有機溶剤で、これらの溶剤は二種以上混合して使用するのが好ましく、この組成は塗料用樹脂に対する溶解性、塗膜形成特性、塗装作業性を考慮して決定される。

なお、本発明の二次着色メタリック顔料の塗料化に際しては、塗料業界で一般に使用されている顔料、染料、溶剤、分散剤、色分け防止剤、レベリング剤、スリッパ剤、皮膜防止剤、ゲル化防止剤、消泡剤等の添加剤等を加えることが可能である。

実施例1

1000mlの三口フラスコにミネラルスピリット400mlを入れ、これにアルミニウム顔料(昭和アルミパウダー株式会社製、高硬度グレードフ

レック状アルミニウムペースト725N、金属分85.5%、平均粒径 $2.2\mu m$)を140g、およびアクリル酸と大豆油脂肪酸とを熱重合した二重結合を有するカルボン酸(播磨化成工業株式会社製、ダイアシッド)3.6gを加え、 N_2 ガスを導入しながら90℃の温度を保持して1時間、激しく攪拌した後、常温まで冷却し、これを戸過して熱重合カルボン酸処理アルミニウム顔料を得た。このアルミニウムに吸着したダイアシッドは3.2gであった。

また、250mlのガラス瓶に径6mmのクロム鋼球を入れたポットミルに、ミネラルスピリット30mlおよび赤色顔料(大日本インキ化学工業株式会社製、Colofine Red 138A)24gおよび顔料分散剤(花王株式会社製ネモゲノールレー100)0.48gを入れ、30rpmで16時間回転し、赤色顔料を分散粉砕した。

次に、前記ダイアシッドを吸着したアルミニウム顔料および分散粉砕した赤色顔料を、100

次いで、前記ダイアシッドを吸着したアルミニウム顔料および分散粉砕した赤色顔料を、100

0 mlの三口フラスコに700 mlのミネラルスピリットとともに入れ、N₂を導入しながら常温で10分間激しく攪拌して青色顔料をダイアシッドの表面に吸着させた。これより余分なミネラルスピリットを戸別して一次赤色アルミニウム顔料を得た。

上記方法によって得られた一次赤色アルミニウム顔料は、顕微鏡で観察したところアルミニウムフレーク粒子の表面に細かい赤色顔料が均一に分散して吸着されていた。

この一次赤色アルミニウム顔料2gと低密度ポリエチレン100gを混練したところ、単なる赤色金属的色感のポリエチレンが得られた。

実施例2

ダイアシッドを吸着させたアルミニウム顔料を、赤色顔料を分散粉砕し終ったポットミルに投入し、さらにポットミルを30 rpmで3分間回転させ、ダイアシッドの表面に赤色顔料を吸着させた以外は実施例1と同じにして一次赤色アルミニウム顔料をつくり、ポリエチレンに対して同様の青色試

験、AU 21 シンナー 50 重量部) 100 重量部とここで得られた一次赤色アルミニウム顔料5重量部を混合して、鉄板(180×50 mm)に吹付塗布した。その結果、華麗な金属的色感をした赤色が得られた。

実施例5

250 mlのガラス瓶に径3 mmのクロム鋼球を入れたポットミルに、キシレン150 mlおよび黄色顔料(チバ・ガイギー社製、Cinquantia Fast Gold YT-815-D) 2.4 grおよび顔料分散剤(花王株式会社製ホモゲノールL-100) 0.48 gを入れた他は実施例2と同じにして、一次黄金色アルミニウム顔料をつくり、これにノニオン系界面活性剤を加えて水分散可能にしたもの5重量部、アクリルエマルジョン系染料用剤(株式会社佐野製ブロンズバインダー) 100重量部を混練して、白地の絹織物上にスクリーン塗染したところ、金粉で塗染した物と同じ様な黄金色光沢が得られた。

実施例6

赤色顔料の代りに青色顔料(大日本インキ化学

社)を行なった。その結果、同様な色感のポリエチレンが得られた。

実施例3

ダイアシッドの代りに大豆油脂肪酸を熱重合した二重結合を有するカルボン酸(ミヨシ油酸株式会社製ファインアシッドDM)、ミネラルスピリットの代りにキシレン、赤色顔料の代りに橙色顔料(大日本インキ化学工業株式会社製 Colofine Orange 3208)を用いた他は実施例1と同じにして一次橙色アルミニウム顔料をつくり、同様の試験を行なった。その結果橙色の金属的色感の優れたポリエチレンが得られた。

実施例4

アルミニウム顔料に昭和アルミパウダー株式会社製、高輝度グレードフレーク状アルミニウムペースト574 PS、(金属分75.0%、平均粒径13 μm) 105 gを使用した他は実施例1と同じにして、一次赤色アルミニウム顔料をつくり、アクリルウレタン樹脂塗料(イサム塗料株式会社製 AU 21 クリヤー45 重量部、AU 21 硬化剤5重量

工業株式会社製 Colofine Blue 782A)を用いた他は実施例1と同じにして一次青色アルミニウム顔料をつくり、同様な試験に供した。その結果、青色の金属的色感の優れたポリエチレンが得られた。

実施例7

実施例1において作成した一次赤色アルミニウム顔料150 gを、ミネラルスピリットを除去することなくミネラルスピリット1600 ml入った三口フラスコに入れ、さらにアクリル酸1.5 gを添加して60℃の温度で15分間攪拌した。次いでトリメチロールプロパントリメタクリレート15 gおよびアゾビスイソブチロニトリル2.1 gをそれぞれミネラルスピリット170 ml、150 mlに溶解したものを添加して3時間かけて100℃に昇温して混合させ、一次赤色アルミニウム顔料の表面を樹脂被覆した。これを戸過によって余分なミネラルスピリットを除去し、二次赤色アルミニウム顔料を作成した。

この二次赤色アルミニウム顔料を顕微鏡で観察

したところ、実施例1の一次赤色アルミニウム顔料と比べて、アルミニウムフレークの赤色顔料が吸着していない部分の光沢が若干劣って見える程度で、大きな差は認められなかった。即ち、コーティング樹脂膜への赤色顔料の溶解はないものと思われる。更に、このことを確認するため、二次赤色アルミニウム顔料を希塩酸と硝酸の混液中に浸漬してアルミニウム部分を溶解したところ、透明な不溶解物が得られた。これを顕微鏡で観察したところ、赤色顔料が吸着したアルミニウム片がなくなったスポンジ状の樹脂の膜が検出された。このことから、本発明の二次着色メタリック顔料に於いては、着色顔料は、金属片に吸着しており、樹脂に懸濁しているのではないことを確認できた。

この二次赤色アルミニウム顔料100gおよびアクリル樹脂500gをトルエン350gに懸濁または溶解して赤色メタリック塗料を作成し、これを鉄板(180×50mm)に塗布して試験片とし、その色を観察するとともに、耐水、耐アルカリ、耐酸、暴露試験を行なった。その結果、華麗な金

属的赤色を呈し、また、耐水性、耐薬品性に優れていることがわかった。

実施例8

実施例1の一次赤色アルミニウム顔料の代りに実施例2の一次赤色アルミニウム顔料を用いた以外は実施例7と同じにして二次赤色アルミニウム顔料を作成して塗料とし、試験に供した。その結果、実施例7と全く同じであった。

(発明の効果)

以上述べたように本発明の方法によって造られた一次メタリック顔料は、表面に着色顔料の膜が形成されているので、色が鮮明で金属の色感に優れ、これを練込んだプラスチックは優れた色感のものとなる。

また、二次着色メタリック顔料は、上記の優れた色感の一次着色メタリック顔料が三次元化した樹脂膜によって被覆されているので、耐水性、耐薬品性に優れ、これに用いた顔料塗料は、華麗な色感の塗膜が形成される。

すなわち、本発明に係る一次着色メタリック顔

料、二次着色メタリック顔料は、それぞれの用途において従来にない多くの長所を有するものである。

出願人 昭和アルミパウダー株式会社

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手続補正書(自発)

昭和 63 年特許願第 148505 号(特開平
1-315470 号, 平成 1 年 12 月 20 日
発行 公開特許公報 1-3155 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3-(3-)

平成 12.6.18
年 月 日

特許庁長官 殿

Int. Cl. ¹	識別 記号	庁内整理番号
C09C 3/08	PBU	7038-41

1. 事件の表示

昭和63年特許願第148505号

2. 発明の名称

着色メタリック顔料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

昭和アルミパウダー株式会社

4. 代理人

東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6階

電話 東京 275-3411(代表)

弁理士(6490) 志賀正

5. 補正の対象

平成1年8月23日提出の全文補正した明細書の

「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

特許庁
2.6.18

(1) 第13頁第17行、「着色含有の」とある
を「着色顔料の」と訂正する。

(2) 第28頁第18行、「これに用いた顔料塗
料は、」とあるを「これを用いた塗料は、」と訂
正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.